

PCT/JP2004/011503

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

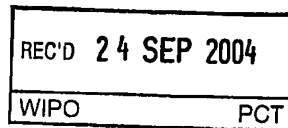
04. 8. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月 4日

出願番号
Application Number: 特願2003-286176
[ST. 10/C]: [JP2003-286176]



出願人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office



出証番号 出証特2004-3081051

【書類名】 特許願
【整理番号】 030636JP
【提出日】 平成15年 8月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 9/058
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 山川 雅裕
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内
 【氏名】 森 英和
【特許出願人】
 【識別番号】 000229117
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100108800
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 星野 哲郎
 【電話番号】 03-5524-2323
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101203
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山下 昭彦
 【電話番号】 03-5524-2323
【選任した代理人】
 【識別番号】 100104499
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岸本 達人
 【電話番号】 03-5524-2323
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 131968
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0302854

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

一般式 (1) : $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を、 R^2 はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。) で表され、単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が 0°C 未満である化合物 (a) 由来の単量体単位と、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、 α 、 β -不飽和ニトリル化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物であり、かつ単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が 0°C 以上である化合物 (b) 由来の単量体単位とを含有する共重合体であって、化合物 (a) 由来の単量体単位と、化合物 (b) 由来の単量体単位とを合計で 90 質量% 以上含有し、かつガラス転移温度が 10°C 以下である共重合体 (A) からなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー。

【請求項 2】

前記共重合体 (A) がさらに、エチレン性不飽和カルボン酸 (c) 由来の単量体単位 0.1 ~ 10 質量% を有するものである請求項 1 記載の電極用バインダー。

【請求項 3】

前記一般式 (1) において、 R^2 が炭素数 4 ~ 12 のアルキル基である請求項 1 または 2 記載の電極用バインダー。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電極用バインダーが、水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物。

【請求項 5】

前記電極用バインダー組成物中のアルカリ金属イオンの含有量が、共重合体 (A) に対して 0.2 質量% 以下である請求項 4 に記載の電極用バインダー組成物。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載のバインダー組成物と、電極活物質とを含有する電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物。

【請求項 7】

前記電極活物質に対し 0.5 ~ 5 質量% の増粘剤をさらに含む、請求項 6 に記載の電極用スラリー組成物。

【請求項 8】

前記増粘剤がセルロース系ポリマーである請求項 7 に記載の電極用スラリー組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電極用バインダーと、電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着されてある電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の電極を有する電気二重層キャパシタ。

【書類名】明細書

【発明の名称】電気二重層キャパシタ電極用バインダー

【技術分野】

【0001】

本発明は電気二重層キャパシタ電極用バインダー、該バインダーを含有する電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物および電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物、ならびに該スラリー組成物を用いて製造された電極および該電極を有する電気二重層キャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタは、メモリバックアップ電源として近年急速に需要が伸びている。また、電気自動車用電源等の大容量を必要とする用途へもその適用が注目されている。

【0003】

キャパシタ用の電極は、活性炭などの電極活物質がバインダーにより集電体に結着された構造を有している。キャパシタ用バインダーには、一般的にポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系ポリマーが使われているが、使用量が少ないと集電体との結着性が十分ではなく、使用量が多いと電極の内部抵抗が高くなるという問題があった。また、これらのポリマーを用いて得られる電極の平滑性が不十分なため、電極が不均一になったり、キャパシタ作成時に短絡するおそれがあった。上記の問題点に対し、非フッ素系ポリマーをバインダーとして用いることにより、平滑性、結着性に優れた電極を提供する試みがなされている。例えば、特許文献1には、水分散性バインダー樹脂と特殊な熱可逆性増粘剤を使用する電極用結合剤が提案されている。

【特許文献1】特開2002-256129号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、これら特殊な熱可逆性増粘剤を使用する電極用結合剤を集電体に塗布して得られる電極は、平滑性には優れるものの結着性、柔軟性が不十分で、例えば円筒形キャパシタ作成のために捲回すると、電極層が割れたり剥離したりしやすかった。

【0005】

そこで、本発明は、平滑性、耐クラック性、および結着性に優れた電気二重層キャパシタ電極用バインダー、該バインダーを含有する電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物および電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物、ならびに該スラリー組成物を用いて製造された電極および該電極を有する電気二重層キャパシタを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、その単独重合体が異なるガラス転移温度を与える二種のアクリル酸エステル等の単量体を併用した重合体をバインダーとして用いると、平滑性、耐クラック性、および結着性に優れた電極が得られることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0007】

かくして第一の本発明によれば、一般式(1): $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を、 R^2 はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。)で表され、単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が0℃未満である化合物(a)由来の単量体単位と、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、 α 、 β -不飽和ニトリル化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物であり、かつ単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が0℃以上である化合物(b)由来の単量体単位とを含有する共重合体であって、化合物(a)由来の単量体単位と、

出証特2004-3081051

化合物 (b) 由来の単量体単位とを合計で 90 質量%以上含有し、かつガラス転移温度が 10℃以下である共重合体 (A) からなる電気二重層キャパシタ電極用バインダーが提供される。

【0008】

前記共重合体 (A) は、さらに、エチレン性不飽和カルボン酸 (c) 由来の単量体単位 0.1~10 質量%を有するものであることが好ましい。

【0009】

また、前記共重合体 (A) を構成する化合物 (a) を表す一般式 (1) において、R² が炭素数 4~12 のアルキル基であることが好ましい。

【0010】

第二の本発明によれば、上記の電極用バインダーが、水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物が提供される。

【0011】

前記電極用バインダー組成物中のアルカリ金属イオンの含有量は、共重合体 (A) に対して 0.2 質量%以下であることが好ましい。

【0012】

第三の本発明によれば、上記のバインダー組成物と、電極活物質とを含有する電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物が提供される。

【0013】

前記電極用スラリー組成物中には、電極活物質に対し 0.5~5 質量%の増粘剤を含んでいることが好ましく、前記増粘剤は、セルロース系ポリマーであることがさらに好ましい。

【0014】

第四の本発明によれば、上記の電極用バインダーと、電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着されてある電気二重層キャパシタ用電極が提供される。

【0015】

第五の本発明によれば、上記の電極を有する電気二重層キャパシタが提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダーおよび該バインダーを含有する電気二重層キャパシタ電極製造用組成物を用いて作成した電気二重層キャパシタ用電極は、平滑性、耐クラック性、および結着性に優れる。この電気二重層キャパシタ用電極を用いることで、優れた電気二重層キャパシタを製造することができる。

【0017】

本発明のこのような作用及び効果は、次に説明する発明を実施するための最良の形態から明らかにされる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】

1) 電気二重層キャパシタ電極用バインダー

本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダー（以下、単に「バインダー」とも言う。）である共重合体 (A) は、化合物 (a)、化合物 (b) および必要に応じて添加されるその他の単量体成分との共重合体であって、ガラス転移温度 (T_g) が 10℃以下のものである。共重合体 (A) をバインダーとして用いると、同様のガラス転移温度を有する単独重合体（例えば、ポリアクリル酸ブチルなど）を用いた場合と比べて、大幅に結着性を向上させることが可能である。

【0020】

共重合体 (A) のガラス転移温度は、好ましくは 0℃以下であり、さらに好ましくは -20℃~-50℃の範囲である。ガラス転移温度が低すぎるとバインダー粒子の凝集が起

きやすく、バインダーの不均一化により結着性が低下する場合がある。また、バインダーが活物質表面を覆って内部抵抗が増加する。逆に、ガラス転移温度が高すぎると柔軟性が低下し、捲回時にクラックが生じやすくなる。

以下、共重合体(A)の構成成分について説明する。

【0021】

1) -1 化合物(a)

共重合体(A)の原料単量体の一つである化合物(a)は、一般式(1): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COOR}^2$ で表され、単独重合したときのガラス転移温度が0℃未満である化合物である。一般式(1)において、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は、アルキル基またはシクロアルキル基をあらわす。 R^2 はアルキル基が好ましく、その炭素数は、好ましくは2~18、より好ましくは4~12、特に好ましくは5~10である。

【0022】

本発明で使用される化合物(a)は、単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が0℃未満、好ましくは-50℃未満である。ポリマーのガラス転移温度は、各種文献に記載されている値を利用することができる。例えば、アクリル系ポリマーのガラス転移温度は、新高分子文庫7 塗料用合成樹脂入門、高分子刊行会刊、p168~p169等に記載されている。

【0023】

化合物(a)としては、具体的には、アクリル酸エチル(Tg=-22℃)(単独重合体のTg、以下同じ。)、アクリル酸n-プロピル(Tg=-52℃)、アクリル酸n-ブチル(Tg=-54℃)、アクリル酸イソブチル(Tg=-24℃)、アクリル酸n-オクチル(Tg=-65℃)、アクリル酸2-エチルヘキシル(Tg=-85℃)、メタクリル酸n-オクチル(Tg=-20℃)、メタクリル酸n-ドデシル(Tg=-65℃)、メタクリル酸n-ラウリル(Tg=-65℃)等が挙げられる。

【0024】

共重合体(A)における化合物(a)由来の単量体単位の量は、共重合体(A)のガラス転移温度が所定の範囲に入れば特に限定されないが、通常50~95質量%、好ましくは60~93質量%、より好ましくは70~90質量%である。

【0025】

1) -2 化合物(b)

共重合体(A)の原料単量体の一つである化合物(b)は、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、 α 、 β -不飽和ニトリル化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物であり、かつ単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が0℃以上、好ましくは20℃以上である化合物である。中でも、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物が好ましい。

【0026】

具体的には、化合物(b)であるアクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル(Tg=+10℃)(単独重合体のTg、以下同じ。)等が挙げられ、メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル(Tg=+105℃)、メタクリル酸エチル(Tg=+65℃)、メタクリル酸n-プロピル(Tg=+35℃)、メタクリル酸イソプロピル(Tg=+81℃)、メタクリル酸n-ブチル(Tg=+20℃)、メタクリル酸イソブチル(Tg=+53℃)、メタクリル酸t-ブチル(Tg=+107℃)等が挙げられる。また、芳香族ビニル化合物としては、スチレン(Tg=+100℃)、2-メチルスチレン(Tg=+136℃)、3-メチルスチレン(Tg=+97℃)、4-メチルスチレン(Tg=+93℃)、 α -メチルスチレン(Tg=+168℃)、2,4-ジメチルスチレン(Tg=+112℃)等が挙げられ、 α 、 β -不飽和ニトリル化合物としては、アクリロニトリル(Tg=+130℃)、メタクリロニトリル(Tg=+120℃)等が挙げられる。

【0027】

共重合体(A)における化合物(b)由来の単量体単位の量は、共重合体(A)のガラ

ス転移温度が所定の範囲に入れば特に限定されないが、通常 5～50 質量%、好ましくは 7～40 質量%、より好ましくは 10～30 質量%である。

【0028】

また、共重合体 (A) における、化合物 (a) 由来の単量体単位と化合物 (b) 由来の単量体単位の量の合計は、90 質量%以上、好ましくは 93 質量%以上である。

【0029】

1) -3 その他の単量体

共重合体 (A) の単量体として、化合物 (a) および (b) の他に、他の単量体成分も用いることができる。他の単量体成分の代表的なものとして、エチレン性不飽和カルボン酸 (c) や、多官能エチレン性不飽和化合物 (d) が挙げられる。

【0030】

エチレン性不飽和カルボン酸 (c) の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのエチレン性不飽和多価カルボン酸；等が挙げられる。中でもアクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましい。これらを添加することによって、結着性をより向上させることができる。共重合体 (A) におけるエチレン性不飽和カルボン酸 (c) 由来の単量体単位の量は、好ましくは 0.1～10 質量%、より好ましくは 1～10 質量%、さらに好ましくは 2～7 質量%である。

【0031】

多官能エチレン性不飽和化合物 (d) の例としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；等が挙げられる。これらを添加することによって、共重合体 (A) が電解液により溶解または膨潤するのを抑制できる。共重合体 (A) における多官能エチレン性不飽和化合物 (d) 由来の単量体単位の量は、通常 5 質量%以下であり、好ましくは 3 質量%以下である。

【0032】

上記エチレン性不飽和カルボン酸 (c) や多官能エチレン性不飽和化合物 (d) の他にも、他の単量体成分として、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の共重合可能な単量体を用いてもよい。上記共重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの 1-オレフィン；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸 n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸 n-ヘキシル、クロトン酸 2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのマレイン酸ジエステル；フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチルなどのフマル酸ジエステル；イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチルなどのイタコン酸ジエステル；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物；が挙げられる。これらの単量体は 2 種以上併用してもよく、これらの単量体由来の単量体単位の量の合計は共重合体 (A) 中 10 質量%以下であり、好ましくは 5 質量%以下である。

【0033】

1) -4 共重合体 (A) の製法

共重合体 (A) の製法は特に限定されず、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法などの公知の重合法により前記の各単量体を重合して得ることができる。中でも、乳化重合法で製造することが、共重合 (A) の粒子径の制御が容易であるので好ましい。その際、集電体の腐食の原因となるアルカリ金属イオンの混入をなるべく減らすために、重合用脱イオン水中のアルカリ金属イオン含有量を減らしたり、重合開始剤や乳化剤、分散剤等の重合副資材としてアルカリ金属を含まないものを用いたりすることが好ましい。

【0034】

このようなアルカリ金属を含まない重合開始剤の例としては、過硫酸アンモニウム；ベンソイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物；などがあり、これらは単独又はアスコルビン酸などのようなアルカリ金属イオンを含まない還元剤と併用したレドックス系重合開始剤とすることもできる。また、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)などのアゾ化合物；2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなどのアミジン化合物；などを使用することもでき、これらは単独または2種類以上を併用して用いることができる。重合開始剤の使用量は、単量体総重量100質量部に対して、0.01~10質量部、好ましくは0.1~5質量部である。

【0035】

アルカリ金属を含まない乳化剤や分散剤の具体例としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体などの非イオン性乳化剤；ゼラチン、無水マレイン酸-スチレン共重合体、ポリビニルピロリドンなどが例示され、これらは単独でも2種類以上を併用して用いても良い。分散剤の添加量は任意に設定でき、単量体総量100質量部に対して通常0.01~10質量部程度であるが、重合条件によっては分散剤を使用しなくてもよい。

【0036】

また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのベンゼンスルホン酸ナトリウム塩；ラウリル硫酸ナトリウム、テトラドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸ナトリウム塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホコハク酸ナトリウム塩；ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸ナトリウム塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩などのエトキシサルフェートナトリウム塩；アルキルエーテルリン酸エステルナトリウム塩；ポリアクリル酸ナトリウム；などのアルカリ金属を含む分散剤を用いてもよいが、その使用量は、単量体総量100質量部に対して、通常2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。

【0037】

2) 電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物

本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物（以下、単に「バインダー組成物」とも言う。）は、上記のバインダーが水に分散されてなるものである。バインダーを水に分散させる方法は特に限定されない。例えば、スプレードライ法や微粉碎により微粒子状としたバインダーを常法に従い水と混合分散させればよい。また、乳化重合法によりバインダーを水分散体として得た場合は、必要に応じて濃縮、希釈などにより濃度を調整し、バインダーを単離せずにそのまま本発明のバインダー組成物として用いることができる。水に分散されたバインダーの水中での濃度（固形分量）は、通常20~70質量%である。バインダー組成物中のアルカリ金属イオンの含有量は、集電体の腐食防止の観点から、バインダーに対して0.2質量%以下であることが好ましい。

【0038】

本発明のバインダー組成物における共重合体(A)の粒子径は、通常50~1000nm、好ましくは70~800nm、より好ましくは100~500nmである。粒子径が大きすぎるとバインダーとして必要な量が多くなりすぎ、電極の内部抵抗が増加するおそれがある。逆に、粒子径が小さすぎると炭素質材料の表面を覆い隠して内部抵抗が増加する場合がある。ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子

100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。

【0039】

3) 電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物

本発明の電気二重層キャパシタスラリー組成物（以下、単に「スラリー」とも言う。）は、本発明のバインダー組成物、および電極活物質を含有し、必要に応じて増粘剤および導電性付与材が含まれる。

【0040】

本発明で用いる電極活物質は、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素質物質であり、活性炭、ポリアセン、カーボンウイスカ、グラファイト等の粉末あるいは繊維を使用することができる。好ましくは電極活物質は活性炭であり、活性炭としてはフェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系、又はヤシガラ系等を使用することができる。活物質の粒子径が $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であると、キャパシタ用電極の薄膜化が容易で、容量密度も高くできるので好ましい。

【0041】

本発明のスラリーにおけるバインダーの量は、電極活物質100質量部に対して、好ましくは $0.1\sim 20$ 質量部、より好ましくは $0.5\sim 10$ 質量部である。バインダー量が少なすぎると電極から電極活物質や導電性付与材が脱落しやすくなり、逆に多すぎると電極活物質がバインダーに覆い隠されて電極の内部抵抗が増大するおそれがある。

【0042】

本発明のスラリーは、増粘剤を含有することが好ましい。増粘剤を添加することにより、スラリーの塗工性や流動性が向上する。増粘剤の種類は特に限定されないが、水溶性のポリマーが好ましい。水溶性ポリマーの具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウムなどのポリ（メタ）アクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸又はマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールの共重合体、変性ポリビニルアルコール、変性ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプンなどが挙げられる。この中で、好ましく用いられるものはセルロース系ポリマーおよびその塩であり、さらに好ましいのは、セルロース系ポリマーのアンモニウム塩である。これらの水溶性ポリマーの好ましい使用量は、電極活物質に対して $0.5\sim 5$ 質量部である。

【0043】

本発明のスラリーは、導電性付与材を含有することが好ましい。導電性付与材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック等の導電性カーボンを使用することができ、これらは上記電極活物質と混合して使用する。導電性付与材を併用することにより、前記活物質同士の電氣的接触が一段と向上し、電気二重層キャパシタの内部抵抗が低くなり、かつ容量密度を高くすることができる。導電性付与材の使用量は、電極活物質100質量部に対して通常 $0.1\sim 20$ 質量部、好ましくは $2\sim 10$ 質量部である。

【0044】

その他、本発明のスラリーには、本発明の効果を損なわない範囲でその他の非水溶性のポリマーを少量含んでも良い。その他の非水溶性のポリマーとしては、例えば、アクリロニトリル/1-オレフィン共重合体；アクリロニトリル/ブタジエンゴムおよびその水素化物などのニトリル系ポリマー；ポリブタジエン、スチレン/ブタジエン系共重合体などのジエン系ポリマー；エチレン/アクリル酸エステル共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体などのエチレン系ポリマー；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系ポリマー；等が挙げられる。

【0045】

本発明のスラリーは、本発明のバインダー組成物および電極活物質と、必要に応じて増

粘剤および導電性付与材を、混合機を用いて混合して製造できる。混合方法や混合順序は特に限定されないが、増粘剤の水溶液と導電性付与材とを混合して導電性付与材を微粒子状に分散させた後、ここに電極活物質とバインダー組成物を添加し、均一に混合するのが好ましい。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができる。

【0046】

4) 電気二重層キャパシタ用電極

本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、前記本発明のバインダーポリマーと電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着してあるものである。集電体は、導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、金、白金などの金属材料が好ましく、アルミニウムおよび白金が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、通常、厚さ0.001~0.5mm程度のシート状のものを用いる。

【0047】

本発明の電極は、集電体に、上記本発明のスラリーを塗布し、乾燥することにより製造することができる。スラリーの集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。スラリーの粘度は、塗工機の種類や塗工ラインの形状によっても異なるが、通常100~100,000Pa・s、好ましくは、1,000~50,000Pa・s、より好ましくは5,000~20,000Pa・sである。塗布するスラリー量も特に制限されないが、乾燥した後に形成される、電極活物質、バインダーなどからなる電極層の厚さが、通常、0.005~5mm、好ましくは0.01~2mmになる量が一般的である。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥温度は、通常150~250℃である。更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質の密度を高めてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

【0048】

5) 電気二重層キャパシタ

本発明の電気二重層キャパシタは、上記本発明の電極を有するものである。電気二重層キャパシタは、上記の電極や電解液、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的には、例えば、セパレーターを介して電極を重ね合わせ、これをキャパシタ形状に応じて巻く、折るなどして容器に入れ、容器に電解液を注入して封口して製造できる。

【0049】

セパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製の微孔膜または不織布、一般に電解コンデンサ紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔質膜など公知のものを用いることができる。また、セパレーターに代えて固体電解質あるいはゲル電解質を用いてもよい。

【0050】

電解液は、特に限定されないが、非水電解液が好ましく、耐電圧が高い有機溶媒系の電解液が特に好ましい。

【0051】

電解質としては、従来より公知のものがいずれも使用でき、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェートなどが挙げられる。

【0052】

これらの電解質を溶解させる溶媒(電解液溶媒)も、一般的に電解液溶媒として用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカ

ーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリルなどが挙げられ、これらは単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。

【実施例】

【0053】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例における部および%は、特に断りがない限り質量基準である。

【0054】

(実施例1)

攪拌機付き反応容器に、表1に示す組成の単量体混合物100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.7部、イオン交換水250部および過硫酸アンモニウム1.5部を仕込み、十分攪拌した後、80℃で5時間重合し、固形分量が約30%のラテックスを得た。重合転化率は95%であり、重合体の組成比は、単量体仕込み比と一致した。このラテックスにアンモニア水を加えてpHを7にした後に減圧濃縮して残留単量体を除去し、固形分量が40%のラテックス（バインダー水分散体）としてバインダー組成物を得た。アルカリ金属イオンの量はバインダーに対し0.1%であった。

次いで、電極活物質として比表面積2000m²/g、平均粒径8μmの高純度活性炭粉末100部、および導電性付与材としてケッチェンブラック1.5部とアセチレンブラック3部とを混合して前記バインダー組成物12.5部に加え、さらに増粘剤としてカルボキシメチルセルロースーアンモニウム塩（CMCダイセルDN-10L：ダイセル化学工業社製）を2部添加した。全固形分の濃度が43%となるように水を加え、プラネタリーミキサーを用いて60分間混合した。その後、固形分濃度が41%になるように水で希釈してさらに10分間混合し、電極用スラリーを得た。このスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔にドクターブレードを用いて塗布し、80℃で30分送風乾燥機で乾燥した。その後、ロールプレス機を用いてプレスを行い厚さ80μm、電極層の密度0.7g/cm³の電極を得た。

上記により製造した電極を直径15mmの円形に切り抜いたものを2枚作成し、200℃で72時間乾燥させた。この2枚の電極の電極層面を対向させ、直径18mm、厚さ40μmの円形セルロース製セパレータを挟んだ。これをポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、容器を封止して、直径20mm、厚さ約2mmのコイン型電気二重層キャパシタを製造した。なお、電解液としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。

【0055】

(実施例2～4、比較例1～2)

単量体混合物として表1に示す組成のものを用いた他は実施例1と同様にしてバインダー組成物、電極用スラリー、電極および電気二重層キャパシタを製造した。

【0056】

(試験および評価方法)

(1) バインダーの物性

上記実施例1～4および比較例1～2で使用した、バインダーとして用いた重合体の物性は、以下の方法で測定した。結果を表1に示す。

・重合体の組成比

重合体中の各単量体単位含有量（組成比）は、¹H-および¹³C-NMR測定により求めた。

・重合体のガラス転移温度（T_g）

重合体をポリテトラフルオロエチレン板上に流延し、2日間乾燥後、さらに120℃で15分間乾燥させて重合体フィルムを作製した。そのフィルムを用いて示差走査型熱量計

(DSC)を用いて毎分5℃で昇温して測定した。

・重合体の粒子径

重合体の粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径として求めた。

【0057】

(2) 電極および電気二重層キャパシタの性能

上記実施例1～4および比較例1～2で作成した電極および電気二重層キャパシタの性能について、以下の評価を行った。結果を表2に示す。

・平滑性

JIS B0601に準じて、電極層の表面の20μm四方の算術平均粗さ(Ra)を、原子間力顕微鏡で観測した。(ロールプレス前の電極について測定)

・ピール強度

電極を幅2.5cm×長さ10cmの矩形に切り、電極層面を上にして固定した。電極層面にセロハンテープを貼り付け、テープを50mm/分の速度で180°方向に剥離したときの強度(N/cm)を10回測定し、その平均値をピール強度とした。この値が大きいほど結着強度が高く、電極活物質が集電体から剥離しにくいことを示す。

・耐クラック性

電極を幅3cm×長さ9cmの矩形に切って試験片とする。試験片の集電体側の面を下にして机の上に置き、長さ方向の中央(端部から4.5cmの位置)、集電体側の面に直径3mmのステンレス棒を短手方向に横たえて設置する。このステンレス棒を中心にして試験片を電極層が外側になるように180°折り曲げた。10枚の試験片について試験し、各試験片の電極層の折り曲げた部分について、ひび割れまたは剥がれの有無を観察した。10枚のいずれにもひび割れまたは剥がれが生じていない場合を○、1枚以上に1箇所以上のひび割れまたは剥がれが生じた場合を×と評価した。電極層にひび割れまたは剥がれが生じないと、電極が柔軟性に優れることを示す。

・内部抵抗

電流密度20mA/cm²で直流抵抗を測定し、以下の評価基準で評価した。内部抵抗が小さいほどキャパシタとしての性能が良好であることを示す。

(評価基準)

- ◎: 比較例1よりも内部抵抗が20%以上小さい。
- : 比較例1よりも内部抵抗が10～20%小さい。
- △: 比較例1と内部抵抗が同等である。
- ×: 比較例1よりも内部抵抗が10%以上大きい。

【0058】

【表1】

	バインダー組成(カッコ内の数字は質量%)			ガラス転移温度(℃)	粒子径(nm)
	化合物(a)	化合物(b)	その他単量体		
実施例1	2EHA(83)	AN(15)	MAA(2)	-44	130
実施例2	2EHA(78)	MMA(20)	MAA(2)	-40	110
実施例3	BA(88)	MMA(10)	MAA(2)	-27	150
実施例4	2EHA(68)	ST(30)	MAA(2)	-32	120
比較例1	BA(45)	MMA(46)	MAA(4)	28	100
比較例2	BA(96)	—	MAA(4)	-47	110

2EHA:アクリル酸2-エチルヘキシル(単独重合体のT_g=-85℃)

BA:アクリル酸n-ブチル(単独重合体のT_g=-54℃)

AN:アクリロニトリル(単独重合体のT_g=130℃)

MMA:メタクリル酸メチル(単独重合体のT_g=105℃)

ST:スチレン(単独重合体のT_g=100℃)

MAA:メタクリル酸

【0059】

【表 2】

	平滑性 (Ra: μm)	耐クラック性	ピール強度 (N/cm)	内部抵抗
実施例1	1.4	○	0.1	◎
実施例2	1.6	○	0.13	◎
実施例3	1.4	○	0.15	◎
実施例4	1.5	○	0.12	◎
比較例1	1.6	×	0.05	△
比較例2	1.5	×	0.02	×

【0060】

表 2 から明らかなように、本発明の電極は耐クラック性、ピール強度に優れていた。さらに、該電極を用いて製造した電気二重層キャパシタも、内部抵抗が小さく、電気二重層キャパシタとしての性能に優れていた。一方、ガラス転移温度が高すぎるバインダー（比較例 1）、化合物（b）由来の単量体単位を有しないバインダー（比較例 2）を用いた電極は、耐クラック性、ピール強度いずれも劣っており、それらから得られた電気二重層キャパシタの性能も劣っていた。

【0061】

以上、現時点において、もっとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う電気二重層キャパシタ電極用バインダー、バインダー組成物、スラリー組成物、および電極ならびに電気二重層キャパシタもまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平滑性、耐クラック性、および結着性に優れた電気二重層キャパシタ電極用バインダーを提供する。

【解決手段】 一般式 (1) : $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{COOR}^2$ で表され、単独重合して得られる重合体の T_g が 0°C 未満である化合物 (a) 由来の単量体単位と、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、 α , β -不飽和ニトリル化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物であり、かつ単独重合して得られる重合体の T_g が 0°C 以上である化合物 (b) 由来の単量体単位とを含有する共重合体であって、化合物 (a) 由来の単量体単位と、化合物 (b) 由来の単量体単位とを合計で 90 質量 % 以上で含有し、かつ T_g が 10°C 以下である共重合体 (A) からなる電気二重層キャパシタ電極用バインダーを用いる。

【選択図】 なし

特願 2003-286176

出願人履歴情報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏名

日本ゼオン株式会社